PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 :
C09D 133/06, 5/04, B05D 7/26

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/22968

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Oktober 1994 (13.10.94)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00828

(22) Internationales Anmeldedatum: 16. März 1994 (16.03.94)

(30) Prioritätsdaten:
P 43 10 413.4 31. März 1993 (31.03.93) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF LACKE + FARBEN AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: RÖCKRATH, Ulrike [DE/DE]; Allensteiner Strasse 40 A, D-45770 Marl (DE). POTH, Ulrich [DE/DE]; Albachtener Strasse 97 D, D-48163 Münster (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: NON-AQUEOUS THIXOTROPED PAINT AND METHOD OF PRODUCING MULTILAYER COATINGS WITH THIS PAINT

(54) Bezeichnung: NICHTWÄSSRIGER THIXOTROPIERTER LACK UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG MEHRSCHICHTIGER ÜBERZÜGE DAMIT

(57) Abstract

The invention concerns non-aqueous paints containing a polyacrylate resin and a urea-group-containing thixotroping agent. The paints are characterized in that the polyacrylate resin can be prepared by polymerizing (a) 16 to 51 % by wt. of a hydroxy-group-containing ester of acrylic or methacrylic acid or a mixture of these monomers, (b) 32 to 84 % by wt. of an aliphatic or cycloaliphatic ester of acrylic or methacrylic acid, but different from (a), with at least 4 C-atoms in the alcohol group, or a mixture of such monomers, (c) 0 to 2 % by wt. of an ethylenically unsaturated carboxylic acid or a mixture of ethylenically unsaturated carboxylic acids and (d) 0 to 30 % by wt. of an ethylenically unsaturated monomer different from (a), (b), or (c) or a mixture of such monomers. The polyacrylate resin produced has an acid number between 0 and 15, a hydroxy number between 80 and 140 and a mean molecular weight between 1,500 and 10,000, the sum of the proportions of components (a), (b), (c) and (d) always giving 100 % by wt.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft nichtwäßrige Lacke, enthaltend ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges Thixotropierungsmittel. Die Lacke sind dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz herstellbar ist, indem (a) 16 bis 51 Gew.-% eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren (b) 32 bis 84 Gew.-% eines von (a) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren, (c) 0 bis 2 Gew.% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und (d) 0 bis 30 Gew.-% eines von (a), (b) und (c) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren zu einem Polyacrylatharz mit einer Säurezahl von 0 bis 15, einer Hydroxylzahl von 80 bis 140 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000 polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c) und (d) stets 100 Gew.-% ergibt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

NICHTWÄSSRIGER THIXOTROPIERTER LACK UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG MEHRSCHICHTIGER ÜBERZÜGE DAMIT

Die Erfindung betrifft einen nichtwäßrigen Lack, der ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges Thixotropierungsmittel enthält sowie ein Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Decklackierung auf einer Substratoberfläche.

Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Decklackierung auf einer Substratoberfläche, bei dem

(1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird

(2) der in Stufe (1) aufgebrachte Basislackfilm bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 80°C getrocknet wird

(3) auf den in Stufe (2) getrockneten Basislackfilm ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend

(4) Basislackschicht und Decklackschicht zusammen eingebrannt werden,

sind bekannt.

Nichtwäßrige Lacke, die ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges Thixotropierungsmittel enthalten, sind bekannt und werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-192 304, der deutschen Offenlegungsschrift DE 23 59 929, in den deutschen Auslegeschriften DE 23 59 923 und DE 18 05 693 sowie in der deutschen Patentschrift DE 27 51 761 beschrieben. Mit dem Einsatz von Thixotropierungsmitteln in nichtwäßrigen Lacken soll unter anderem die Applikation von relativ dicken Lackschichten ermöglicht werden, ohne daß es zu störenden "Läuferbildungen" kommt. Nachteiligerweise liefern nichtwäßrige Lacke, die ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges Thixotropierungsmittel enthalten, insbesondere bei hohen Feststoffgehalten, Lackoberflächen, die hinsichtlich ihres optischen Erscheinungsbildes, insbesondere hinsichtlich Verlauf und Glanz unbefriedigend sind.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, nichtwäßrige Lacke, die ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges Thixotropierungsmittel enthalten, bereitzustellen, welche Lackfilme mit gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Oberflächeneigenschaften liefern.

Diese Aufgabe wurde überraschenderweise dadurch gelöst, daß in den nichtwäßrigen Lacken ein Polyacrylatharz eingesetzt wird, das herstellbar ist, indem

(a) 16 bis 51, vorzugsweise 16 bis 28 Gew.-% eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

(b) 32 bis 84, vorzugsweise 32 bis 63 Gew.-% eines von (a) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphati-

schen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,

(c) 0 bis 2, vorzugsweise 0 bis 1 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und

(d) 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% eines von (a), (b) und (c) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

zu einem Polyacrylatharz mit einer Säurezahl von 0 bis 15, vorzugsweise 0 bis 8, einer Hydroxylzahl von 80 bis 140, vorzugsweise 80 bis 120 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000, vorzugsweise 2.000 bis 5.000 polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c) und (d) stets 100 Gew.-% ergibt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze kann nach allgemein gut bekannten Polymerisationsverfahren erfolgen. Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyacrylatharzen sind allgemein bekannt und vielfach beschrieben (vgl. z.B.: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seite 24 bis 255 (1961)).

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze werden vorzugsweise mit Hilfe des Lösungspolymerisationsverfahrens hergestellt. Hierbei wird üblicherweise ein organisches Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch vorgelegt und zum Sieden erhitzt. In dieses organische Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch werden dann das zu polymerisierende Monomerengemisch sowie ein oder meh-

rere Polymerisationsinitiatoren kontinuierlich zugegeben. Die Polymerisation erfolgt bei Temperaturen zwischen 100 und 160°C, vorzugsweise zwischen 130 und 150°C. Als Polymerisationsinitiatoren werden vorzugsweise freie Radikale bildende Initiatoren eingesetzt. Initiatorart und -menge werden üblicherweise so gewählt, daß bei der Polymerisationstemperatur während der Zulaufphase ein möglichst konstantes Radikalangebot vorliegt.

Als Beispiele für einsetzbare Initiatoren werden genannt: Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid, Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat.

Die Polymerisationsbedingungen (Reaktionstemperatur, Zulaufzeit der Monomerenmischung, Menge und Art der organischen Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren, eventuelle Mitverwendung von Molekulargewichtsreglern, wie z.B. Mercaptanen, Thiolglykolsäureestern und Chlorwasserstoffen) werden so ausgewählt, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000, vorzugsweise 2.000 bis 5.000 (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Eichsubstanz) aufweisen.

Die Säurezahl der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze kann vom Fachmann durch Einsatz entsprechender Mengen der Komponente (c) eingestellt werden. Analoges gilt für die Einstellung der Hydroxylzahl. Sie ist über die Menge an eingesetzter Komponente (a) steuerbar.

Als Komponente (a) kann im Prinzip jeder hydroxylgruppenhaltige Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: Hydroxyalkylester der Acrylsäure, wie z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, insbesondere 4-Hydroxybutylacrylat; Hydroxyalkylester der Methacrylsäure, wie z.B. Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, insbesondere 4-Hydroxybutylmethacrylat; Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. ε-Caprolacton und Hydroxyalkylestern der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure.

Die Zusammensetzung der Komponente (a) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (a) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von -50 bis +70, vorzugsweise -30 bis +50°C erhalten wird. Die Glasübergangstemperatur kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der Formel

$$\frac{1}{T_G} = \sum_{n=1}^{n=x} \frac{W_n}{T_{Gn}}$$

T_G = Glasübergangstemperatur des Polymeren
x = Anzahl der verschiedenen einpolymerisierten Monomere,
W_n = Gewichtsanteil des n-ten Monomers
T_{Gn} = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer

näherungsweise berechnet werden.

Als Komponente (b) kann im Prinzip jeder von (a) verschiedene aliphatische oder cycloaliphatische Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: aliphatische Ester der Acryl- und Methacrylsäure mit 4 bis 20 C-Atomen im Alkoholrest, wie z.B. n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl, 2-Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat und -methacrylat sowie cycloaliphatische Ester der Acryl- und Methacrylsäure wie z. B. Cyclohexylacrylat und Cyclohexylmethacrylat. Die Zusammensetzung der Komponente (b) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (b) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von 10 bis 100, vorzugsweise 20 bis 60°C erhalten wird.

Als Komonente (c) kann im Prinzip jede ethylenisch ungesättigte Carbonsäure oder eine Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt werden. Als Komponente (c) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt.

Als Komponente (d) kann im Prinzip jedes von (a), (b) und (c) verschiedene ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele für Monomere, die als Komponente (d) eingesetzt werden können, werden genannt: vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, α-Alkylstyrol und Vinyltoluol, Amide der Acrylsäure und Methacrylsäure, wie z.B. Methacrylamid und Acrylamid; Nitrile der Methacrylsäure und Acrylsäure; Vinylether und Vinylester. Als Komponente (d) werden vorzugsweise vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Styrol eingesetzt.

Die Zusammens tzung der Komponente (d) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (d) ein Harz mit einer Glasübergangstemperatur von 70 bis 120, vorzugsweise 80 bis 100°C erhalten wird.

Die in den erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacken enthaltenen harnstoffgruppenhaltigen Thixotropierungsmittel sind bekannt und werden beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 23 59 929, in den deutschen Auslegeschriften DE 18 05 693 und DE 23 59 923 sowie in der deutschen Patentschrift DE 27 51 761 ausführlich beschrieben. Sie werden hergestellt durch Umsetzung einer isocyanatgruppenhaltigen Verbindung oder einer Mischung aus isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen mit primären und/oder sekundären Aminen und/oder Wasser.

Die in den erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacken eingesetzten harnstoffgruppenhaltigen Thixotropierungsmittel werden vorzugsweise durch Umsetzung von Monoaminen oder Mischungen aus Monoaminen mit Polyisocyanaten oder Mischungen aus Polyisocyanaten hergestellt, wobei die Monoamine und die Polyisocyanate in solchen Mengen miteinander umgesetzt werden, daß das Äquivalentverhältnis zwischen Aminogruppen und Isocyanatgruppen zwischen 1,2 und 0,4, vorzugsweise zwischen 1,0 und 0,8 liegt. Als Monoamine werden vorzugsweise primäre Monoamine, besonders bevorzugt araliphatische oder aliphatische primäre Monoamine, ganz besonders bevorzugt aliphatische primäre Monoamine mit mindestens 6 C-Atomen im Molekül eingesetzt. Als Beispiele für einsetzbare Monoamine werden genannt: Benzylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, tert.-Butylamin, Pentylamin, n-Hexylamin, n-Octylamin, iso-Non-

anylamin, iso-Tridecylamin, n-Decylamin und Stearylamin.

Als Polyisocyanate können im Prinzip alle mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül enthaltende organischen Verbindungen eingesetzt werden. Es können auch isocyanatgruppenhaltige Reaktionsprodukte aus beispielsweise Polyolen und Polyaminen und Polyisocyanaten eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Diisocyanate, ganz besonders bevorzugt aliphatische Diisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat eingesetzt. Als Beispiel für einsetzbare Polyisocyanate werden genannt: Tetramethylen-1,4-diisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, ω,ω'-Dipropyl-äther-diisocyanat, Cyclohexyl-1,4-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, 1,5-Dimethyl-(2,4-ω-diisocyanato-methyl)-benzol, 1,5-Dimethyl-(2,4-ω-diisocyanato-ethyl)-benzol, 1,3,5-Trimethyl-(2,4-ω-diisocyanato-methyl)-benzol, 1,3,5-Triethyl-(2,4-ω-diisocyanato-methyl)-benzol, das Trimere des Hexamethylen-1,6-diisocyanats, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexyldimethylmethan-4,4'-diisocyanat, 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat.

Das harnstoffgruppenhaltige Thixotropierungsmittel wird vorzugsweise in Gegenwart des erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharzes hergestellt. Dabei wird üblicherweise so vorgegangen, daß die Aminkomponente zu einer Lösung des Acrylatharzes in einem organischen Lösemittel bzw. in einem Gemisch aus organischen Lösemitteln gegeben wird und dann das Polyisocyanat möglichst schnell und unter sehr starkem Rühren zugegeben wird. Die so erhaltene Mischung aus harnstoffgruppenhaltigem Thixotriopierungsmittel und Polyacrylatharz kann dann in den erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacken eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacke enthalten 30 bis zu 70, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% organische Lösemittel, wie z.B.: aliphatische, aromatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, Alkylester der Essigsäure oder Propionsäure, Alkanole, Ketone sowie Glykolether und Glykoletherester.

Die erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacke können neben den organischen Lösemitteln, dem Polyacrylatharz und dem harnstoffgruppenhaltigen Thixotropierungsmittel noch Vernetzungsmittel, weitere mit dem erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharz verträgliche Bindemittel, Pigmente, Füllstoffe, Lichtschutzmittel und weitere für Lacke typische Zusätze enthalten.

Es ist bevorzugt, daß die nichtwäßrigen Lacke 25 bis 100, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt an Polyacrylatharz, eines Vernetzungsmittels bzw. einer Mischung aus Vernetzungsmitteln enthalten. Als Beispiele für einsetzbare Vernetzungsmittel werden Aminoplastharze, insbesondere veretherte Melamin-Formaldehydkondensate sowie blockierte und unblockierte Polyisocyanate sowie Mischungen aus diesen Vernetzungsmitteln genannt. Das Vernetzungsmittel wird in einer solchen Menge zugegeben, daß das Äquivalentverhältnis zwischen den reaktiven Gruppen des Bindemittels und den reaktiven Gruppen des Vernetzungsmittels zwischen 1,5 zu 0,5 und 0,5 zu 1,5, vorzugsweise zwischen 1,2 zu 0,8 und 0,8 zu 1,2 liegt.

Die erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacke enthalten das harnstoffgruppenhaltige Thixotropierungsmittel in einer Menge von 0,1 bis 30,0, vorzugsweise 0,5 bis 10, besonders bevorzugt 1,0 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf den

Gesamtfeststoffgehalt der erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacke.

Die erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacke können mit Hilfe üblicher Applikationsmethoden, insbesondere durch Spritzen auf jedes beliebige Substrat, insbesondere auf Metalle, Holz, Kunststoff usw. appliziert werden.

Mit den erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacken lassen sich Lackoberflächen mit so herausragenden Oberflächeneigenschaften herstellen, daß sie auch zur Lackierung von Automobilkarosserien, insbesondere als transparente Lacke bei der Herstellung von zweischichtigen Decklackierungen des base coat/clear coat-Typs eingesetzt werden können. Zweischichtige Decklackierungen des Base coat/clear coat-Typs werden hergestellt, indem

(1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird

(2) der in Stufe (1) aufgebrachte Basislackfilm bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 80°C getrocknet wird

(3) auf den in Stufe (2) getrockneten Basislackfilm ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend

(4) Basislackschicht und Decklackschicht zusammen eingebrannt werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Angaben, in Teilen oder Prozenten, sind, sofern nichts anderes angegeben, als Gewichtsangaben zu verstehen.

Beispiel 1: Herstellung einer Polyacrylatharzlösung

In einem Stahlkessel ausgestattet mit Monomerzulauf, Initiatorzulauf, Thermometer, Ölheizung und Rückflußkühler werden 878 Teile eines handelsüblichen aromatischen Lösemittels mit einem Siedebereich von 158°C bis 172°C vorgelegt und auf 140°C aufgeheizt. Dann wird eine Mischung α aus 87 Teilen des aromatischen Lösemittelgemisches und 87 Teilen t-Butylperoctoat in einer solchen Geschwindigkeit unter Rühren zugegeben, daß die Zugabe der Mischung α nach 4,75 h abgeschlossen ist. 15 min nach Beginn der Zugabe der Mischung α wird eine Mischung ß bestehend aus 630 Teilen t-Butylacrylat, 217 Teilen n-Butylmethacrylat, 72 Teilen i-Butylmethacrylat, 116 Teilen Styrol, 326 Teilen Hydroxypropylmethacrylat und 87 Teilen Butandiol-1,4-monoacrylat in einer solchen Geschwindigkeit zu der Reaktionsmischung gegeben, daß die Zugabe der Mischung ß nach 4 h abgeschlossen ist. Nach Abschluß der Zugabe der Mischung α wird das Reaktionsgemisch noch 2 h auf 140°C gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.
Die erhaltene Acrylatharzlösung weist einen Feststoffgehalt von 62,3% (1 h, 130°C; Umluftofen), eine Viskosität von 7,2 dPas (ICI-Platte/Kegel-Viskosimeter, 23°C), eine Säurezahl von 4,9 und eine Hydroxylzahl von 111, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt, auf.

Beispiel 2: Herstellung einer Thixotropierungsmittel enthaltenden Polyacrylatharzlösung

In den 2,5 l-Rührbehälter eines Dissolvers mit einer Dissolverscheibe des Durchmessers von 90 mm werden 1850 g der in Beispiel 1 beschriebenen Acrylatharzlösung, 130 g n-Butylacetat und 61 g n-Hexylamin in der angegebenen Reihenfolge eingewogen. In ein Vorlagegefäß

werden 130 g n-Butylacetat und 50 g Hexamethylendiisocyanat eingewogen und vorgemischt. Es wird bei 1400 U/min. dissolvert und der Inhalt der Vorlage innerhalb von 10 min. gleichmäßig in den Rührbehälter dosiert. Danach wird weitere 20 min. bei 1400 U/min. dissolvert. Es entsteht eine thixotrope Dispersion mit einem nichtflüchtigen Anteil von 50 % davon 5 % Harnstoffteilchen.

Beispiel 3: Herstellung eines transparenten Decklackes

In ein 2 l-Rührgefäß werden in der angegebenen Reihenfolge eingewogen und durch Rühren vermischt: 523,5 g der in Beispiel 1 beschriebenen Acrylatharzlösung, 360,0 g der in Beispiel 2 beschriebenen thixotropen Dispersion, 342,0 g eines handelsüblichen, butanolveretherten, iminogruppenhaltigen Melaminformaldehydharzes, 80 %-ig gelöst in n-Butanol, 18,0 g eines handelsüblichen UV-Absorbers auf Basis eines Benztriazolderivates, gelöst in 45 g Xylol, 15,0 g eines handelsüblichen Radikalfängers auf Basis eines sterisch gehinderten Piperidinderivates, gelöst in 30 g Xylol, 15,0 g einer 1 %-igen Lösung eines handelsüblichen modifizierten Polysiloxans als Verlaufsmittel, 60,0 g n-Butanol und 91,5 g des in Beispiel 1 beschriebenen aromatischen Lösemittels.

Der so hergestellte transparente Decklack hat einen nichtflüchtigen Anteil von 52,0 % und eine Viskosität von 43 sec., gemessen im Auslaufbecher nach DIN-4 bei 20°C.

Beispiel 4: Herstellung einer zweischichtigen Decklackierung des basecoat/clearcoat Typs

Auf handelsübliche mit Zinkphosphat passivierte Karosseriebleche, - z.T. mit einer Lochreihe (Löcher mit 1 cm Durchmesser) - beschichtet mit 23 µm einer handelsüblichen kationischen Elektrotauchlackierung und 35 µm eines handelsüblichen grauen Einbrennfüllers werden mit einer pneumatischen Hochleistungsspritzpistole in zwei Aufträgen 14 µm (gemessen als Trockenfilm) eines handelsüblichen wäßrigen silberfarbenen Metallicbasislacks aufgebracht. Die Bleche werden 5 min. in einem Umluftofen bei 80°C vorgetrocknet und auf 40°C abgekühlt. Dann wird der in Beispiel 3 beschriebene transparente Decklack, der mit einer Mischung aus 60 % Xylol und 40 % n-Butylacetat auf eine Viskosität von 28 sec., gemessen im Auslaufbecher nach DIN-4 bei 20°C, eingestellt wurde, mit der genannten Spritzpistole in zwei Spritzgängen so appliziert, daß Trockenfilmschichtdicken von 20 bis 65 µm entstehen. Zusätzlich werden Bleche mit einer Trockenfilmschichtdicke des transparenten Decklackes von 42 µm hergestellt.

Die Bleche werden 8 Minuten bei Raumtemperatur vorgetrocknet. Dann wird ein Teil der Bleche in vertikaler Stellung (75°) und die übrigen Bleche liegend in einem Umluftofen für 20 Minuten bei 140°C eingebrannt. Nach Abkühlung werden die Lackierungen beurteilt.

Die vertikal getrockneten Lochbleche zeigen bis zu Schichtdicken von 57 µm an den Löchern keine Läufer die länger als 0,5 cm sind.

Der metallische Effekt, gemessen durch Reflektionsmessung von Licht mit einem Goniophotometer in Aufsicht

und Schrägsicht, unterscheidet sich in Abhängigkeit von der Schichtdicke und im Vergleich der horizontal und vertikal eingebrannten Tafeln um weniger als 4 %.

Der Glanz der Lackierungen, gemessen im Winkel von 20°, ist bei allen Tafeln und Schichtdicken größer als 89 %.

Der Verlauf der transparenten Decklackschichten über der Metallic-Basislack-Schicht, gemessen als DOI (Abbildungsschärfe, Gerät nach NISSAN) unterscheidet sich in Abhängigkeit von der Schichtdicke und im Vergleich der horizontal und vertikal eingebrannten Tafeln um weniger als 8 %.

Patentansprüche

1. Nichtwäßriger Lack, enthaltend ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges Thixotropierungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz herstellbar ist, indem

 (a) 16 bis 51 Gew.-% eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

 (b) 32 bis 84 Gew.-% eines von (a) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,

 (c) 0 bis 2 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und

 (d) 0 bis 30 Gew.-% eines von (a), (b) und (c) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

 zu einem Polyacrylatharz mit einer Säurezahl von 0 bis 15, einer Hydroxylzahl von 80 bis 140 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000 polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c) und (d) stets 100 Gew.-% ergibt.

2. Nichtwäßriger Lack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der Komponente

(a) so ausgewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (a) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von -50 bis +70, vorzugsweise -30 bis +50°C erhalten wird.

3. Nichtwäßriger Lack nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der Komponente (b) so ausgewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (b) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von 10 bis 100, vorzugsweise 20 bis 60°C erhalten wird.

4. Nichtwäßriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der Komponente (d) so ausgewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (d) ein Harz mit einer Glasübergangstemperatur von 70 bis 120, vorzugsweise 80 bis 100°C erhalten wird.

5. Nichtwäßriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz herstellbar ist, indem 16 bis 28 Gew.-% der Komponente (a), 32 bis 63 Gew.-% der Komponente (b), 0 bis 1 Gew.-% der Komponente (c) und 0 bis 20 Gew.-% der Komponente (d) zu einem Polyacrylatharz mit einer Säurezahl von 0 bis 15, vorzugsweise 0 bis 8, einer Hydroxylzahl von 80 bis 140, vorzugsweise 80 bis 120 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000, vorzugsweise 2.000 bis 5.000 polymerisiert werden.

6. Nichtwäßriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das harnstoffgruppenhaltige Thixotropierungsmittel durch Umsetzung einer isocyanatgruppenhaltigen Verbindung oder einer Mischung aus isocyanatgruppenhaltigen Verbin-

dungen mit primären und/oder sekundären Aminen und/oder Wasser herstellbar ist.

7. Nichtwäßriger Lack nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das harnstoffgruppenhaltige Thixotropierungsmittel durch Umsetzung eines primären Monoamins mit einem Diisocyanat herstellbar ist.

8. Nichtwäßriger Lack nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das harnstoffgruppenhaltige Thixotropierungsmittel durch Umsetzung eines aliphatischen primären Monoamins mit einem Diisocyanat herstellbar ist.

9. Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Decklackierung auf einer Substratoberfläche, bei dem

(1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird

(2) der in Stufe (1) aufgebrachte Basislackfilm bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 80°C getrocknet wird

(3) auf den in Stufe (2) getrockneten Basislackfilm ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend

(4) Basislackschicht und Decklackschicht zusammen eingebrannt werden,

dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (3) ein nichtwäßriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als transparenter Decklack eingebracht wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna' 1 Application No
PCT/EP 94/00828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C09D133/06 C09D5/04 B05D7/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 C09D B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 965 317 (KANIA ET AL) 23 October 1990 see claim 1; example 4	1
A	EP,A,0 261 863 (NIPPON OIL & FATS CO LTD) 30 March 1988 see examples 1-3,5-8	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
3 August 1994	- 3. 08. 94

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Schueler, D

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...rmation on patent family members

Interna ...l Application No
PCT/EP 94/00828

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-4965317	23-10-90	NONE		
EP-A-0261863	30-03-88	JP-A-	1163279	27-06-89
		JP-B-	6037602	18-05-94
		DE-A-	3781856	29-10-92
		US-A-	4839406	13-06-89

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna les Aktenzeichen
PCT/EP 94/00828

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C09D133/06 C09D5/04 B05D7/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 C09D B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,4 965 317 (KANIA ET AL) 23. Oktober 1990 siehe Anspruch 1; Beispiel 4	1
A	EP,A,0 261 863 (NIPPON OIL & FATS CO LTD) 30. März 1988 siehe Beispiele 1-3,5-8	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
3. August 1994	- 3. 08. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Schueler, O

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Interne des Aktenzeichen
PCT/EP 94/00828

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US-A-4965317	23-10-90	KEINE		
EP-A-0261863	30-03-88	JP-A-	1163279	27-06-89
		JP-B-	6037602	18-05-94
		DE-A-	3781856	29-10-92
		US-A-	4839406	13-06-89

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)